

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT/FR 99 / 0 1 6 8 0

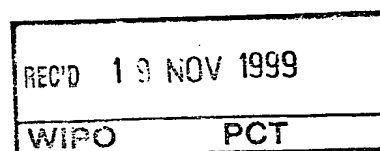
- 3 NOV. 1999

20/1

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE



Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

**DOCUMENT DE
PRIORITÉ**

Fait à Paris, le 0 8 NOV. 1999

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA REGLE
17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHÉ

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

28 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☒

N° 572 du 10/07/98

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

10. juillet 98
98 09385 -

99

10 JUIL. 1998

1

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

GIAT Industries
Thierry COUDERC
DSAM/DT/PVD
7 route de Guerry
18023 BOURGES Cedex

n° du pouvoir permanent

références du correspondant
818/AM

téléphone

02.48.21.92.68

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen



demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Electrolyte solide polymère et ses procédés de préparation

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

1. GIAT Industries

2. Institut National Polytechnique de Grenoble

Forme juridique

Société anonyme

Nationalité (s) françaises

Adresse (s) complète (s)

Pays

1. 13 route de la minière 78000 Versailles

France

2. 46 avenue Felix Viallet 38000 Grenoble

France

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

Sans

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

Thierry COUDERC
Responsabl brevets DSAM

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

780 9385

TITRE DE L'INVENTION :

ELECTROLYTE SOLIDE POLYMERE ET SES PROCEDES DE PREPARATTON

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Thierry COUDERC
GIAT Industries
7 route de Guerry
18023 BOURGES Cedex

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

SANCHEZ Jean Yves
1e Chaboud
781 chemin de chartreuse
38330 SAINT ISMIER

ALLOIN Fannie
77c avenue Jeanne d'Arc
38100 GRENOBLE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Bourges le 21/02/98
Thierry COUDERC
Responsable brevets Giat/DSAM

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
34, 35			RM	30-6-99	- 9 JUL. 1999 - V M

Le domaine technique de l'invention est celui des électrolytes solides polymères .

De tels électrolytes sont utilisés dans différents systèmes électrochimiques, notamment dans les générateurs électrochimiques au lithium, rechargeables ou non, mais aussi dans les systèmes électrochromes ou dans les supercondensateurs.

Ils peuvent également être utilisés pour la réalisation des électrodes composites d'un générateur.

10 Le lithium est de plus en plus utilisé dans les batteries en raison du potentiel rédox du couple Li/Li^+ qui se situe à -3 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène et qui permet d'accéder à des générateurs de forte tension. D'autre part sa forte capacité spécifique permet
15 d'accéder à des générateurs à forte énergie spécifique. Le lithium peut être utilisé sous forme métallique dans des générateurs rechargeables ou non à électrode négative de lithium et sous forme ionique dans des générateurs à électrode négative de carbone lithié, plus connus sous le
20 nom de batteries lithium-ion.

L'utilisation d'électrolytes solides polymères a été proposée de longue date pour les batteries au lithium. De tels électrolytes permettent en effet de réaliser, avec des procédés d'élaboration simples, des batteries de faible
25 épaisseur et de formes variées. Les électrolytes connus se composent, soit d'un sel dissous dans un polymère sec, soit d'un polymère gonflé ou gélifié par une solution d'un sel dans un mélange de solvants organiques polaires aprotiques.

Les matrices polymères connues peuvent être réalisées à
30 base de thermoplastiques tels que le PVC (polychlorure de Vinyle), le PAN (polyacrylonitrile) ou le PVDF (polyfluorure de vinylidène).

En l'absence de solvants (ou plastifiants) les mélanges entre ces thermoplastiques et les sels sont des isolants ou
35 des conducteurs ioniques très médiocres.

Après addition de solvants, ils deviennent suffisamment conducteurs aux températures ambiantes ou inférieures à la température ambiante.

Cependant le PVC est instable en milieu basique et ne peut donc être utilisé en association avec le Lithium métal ou même avec un système lithium/ion.

De même, les fluors du PVDF sont réactifs par rapport au
5 Lithium métallique. On notera par ailleurs que le motif de répétition $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ du PVDF n'a pas d'affinités particulières avec les sels de Lithium (faible caractère solvatant pour le cation Li^+) ce qui compromet ses performances électrochimiques.

10 Du point de vue des procédés d'obtention, le PVDF ne possède pas de solvants à bas point d'ébullition ($< 70^\circ\text{C}$) ce qui complique la mise en oeuvre industrielle.

PVC et PVDF sont notamment décrits par le brevet EP803925.

15 Le PAN, qui répond à la formule générale $-\text{[CH}_2\text{-CH(CN)]}_n$, est un polymère industriel utilisé comme fibre textile ou comme précurseur de fibres de carbone. Il comporte un groupe nitrile (CN) qui assure une bonne interaction avec le cation lithium (Li^+). Ce polymère est notamment décrit par les
20 brevets WO95/02314, US5219679 et partiellement par EP803925.

Cependant ce polymère présente des inconvénients.

Ainsi, lorsqu'il est associé à une électrode de lithium métallique, la résistance d'interface entre lithium et électrolyte augmente régulièrement avec le temps de contact.

25 Cet inconvénient est pour partie lié à la présence dans le motif de répétition d'un hydrogène porté par le carbone tertiaire et situé en α du groupe nitrile (CN). L'effet fortement électro-attracteur de ce groupe nitrile rend cet hydrogène nettement plus acide.

30 Il en résulte une modification avec le temps des performances du générateur. La résistance d'interface s'accroît progressivement ce qui affecte les performances de la batterie, notamment la puissance délivrée.

De plus, la dégradation thermique du PAN se traduit par
35 une libération d'acide cyanhydrique (HCN) ce qui est préjudiciable du point de vue de la sécurité d'emploi, surtout pour une application grand public.

Enfin, du point de vue procédé, le PAN tout comme le

PVDF n'admet pas de solvants à bas point d'ébullition (le solvant du PAN le plus couramment utilisé est le DMF ou diméthylformamide qui bout à 152°C). Une telle caractéristique interdit certains procédés de mise en forme
5 de l'électrolyte polymère.

En effet une des voies d'élaboration classique des électrolytes polymères pour batteries au lithium consiste à réaliser une dissolution du polymère , du sel et du mélange des solvants constitutifs de l'électrolyte polymère, dans un
10 solvant commun, de préférence à bas point d'ébullition. Dans un second temps il consiste, après avoir coulé le mélange sous forme de film, à chasser sous pression atmosphérique ou réduite le solvant commun sans éliminer les solvants constitutifs de l'électrolyte polymère plastifié.

15 L'utilisation d'un solvant commun comme le DMF interdit un procédé d'élaboration incorporant des solvants de plus faible point d'ébullition que le DMF. Dans d'autres procédés le mélange PAN + Sel est dissous à chaud dans le mélange de carbonates cycliques, avant d'être coulé pour réaliser une
20 membrane d'électrolyte polymère. La solubilisation est effectuée à une température trop élevée qui interdit par exemple l'utilisation de carbonates non-cycliques.

C'est le but de l'invention que de proposer un électrolyte polymère solide ne présentant pas de tels
25 inconvénients.

Ainsi l'électrolyte polymère selon l'invention est moins réactif vis à vis du Lithium que le PVDF. Il est plus stable du point de vue électrochimique que le PAN et moins toxique que celui ci du point de vue de l'émission d'acide
30 cyanhydrique (HCN) suite à une dégradation thermique

De plus, l'électrolyte polymère selon l'invention est de fabrication plus simple car, à la différence du PVDF et du PAN, le polymère qu'il met en oeuvre admet de nombreux solvants usuels à bas points d'ébullition tels que
35 l'acétone.

Ainsi l'électrolyte polymère solide selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un polymère de méthacrylonitrile (PMAN) sous la forme :

-d'un homopolymère linéaire de forte masse, renforcé ou non, ou bien,

-d'un homopolymère, renforcé ou non, rendu tridimensionnel par réticulation ou,

5 -d'un copolymère linéaire de forte masse ou rendu tridimensionnel par réticulation, grâce notamment à l'incorporation d'au moins un comonomère permettant une réticulation.

Le monomère de méthacrylonitrile est disponible
10 commercialement.

Le brevet EP803925 cite le polymère de méthacrylonitrile mais comme une simple alternative au PVC et au PVDF, et parmi une quinzaine d'autres polymères, et pour être utilisé
15 comme séparateur en présence de solutions liquides de sels dans des solvants organiques.

Cependant ce document ne cite aucun exemple de réalisation du PMAN et il est muet sur les avantages que peut présenter le PMAN vis à vis des autres polymères.

En fait il n'est pas possible d'utiliser directement
20 n'importe quel polymère de méthacrylonitrile pour réaliser un électrolyte solide polymère.

En effet, les solvants habituellement utilisés pour réaliser les électrolytes (tels que le carbonate de propylène ou d'éthylène, qui permettent d'accroître la
25 conductivité et d'incorporer le sel de lithium) solubilisent le PMAN et altèrent fortement ses propriétés mécaniques.

Selon l'invention, la réalisation d'un électrolyte solide polymère à base de PMAN est possible soit par :

-le choix d'un homopolymère de très forte masse molaire
30 (supérieure à 8×10^5 g/mole et de préférence supérieure ou égale à 10^6 g/mol), éventuellement renforcé par une charge, par exemple de silice,

-le choix d'un homopolymère qui a été réticulé en tout ou partie, par exemple par une insolation sous ultra violet
35 (UV),

-le choix d'un copolymère de MAN (méthacrylonitrile) linéaire de forte masse ou rendu tridimensionnel par réticulation, grâce notamment à l'incorporation d'au moins

un comonomère permettant une réticulation.

Du point de vue charge on pourra incorporer à l'homopolymère 5% à 20% en masse de silice.

Un tel choix de PMAN permet d'obtenir un électrolyte polymère présentant les qualités souhaitées (non-toxicité, stabilité électrochimique améliorée, facilité de fabrication industrielle) tout en ayant des caractéristiques mécaniques appropriées à une mise en oeuvre pratique. Il est possible ainsi de réaliser des films d'électrolyte polymère d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres incorporant des sels métalliques (par exemple de Lithium) et pouvant être enroulés et/ou adopter des formes diverses.

Du point de vue toxicité, la dégradation du PAN a été étudiée par I.Ouillon et al, (Macromol.Chem.Phys., 198, 3425-39, 1997). Ces auteurs indiquent que la dégradation thermique du PAN se traduit essentiellement par des pertes d'ammoniac, d'acide cyanhydrique et des réactions de cyclisation. Ils ont également étudié le PMAN et constaté que la dégradation de celui ci se traduisait essentiellement par des réactions de dépolymérisation libérant donc du monomère méthacrylonitrile beaucoup moins dangereux.

Dans le cas des copolymères on choisira avantageusement un copolymère incorporant au moins un comonomère permettant d'utiliser des solvants à bas point d'ébullition tout en réduisant la solubilité dans le carbonate de propylène ou d'éthylène et/ou au moins un comonomère permettant une plastification interne du polymère par diminution de sa température de transition vitreuse et/ou au moins un comonomère permettant d'introduire la fonction ionique permettant d'obtenir un électrolyte unipolaire.

De tels choix permettent de définir un copolymère:

-dont la mise en oeuvre industrielle est facilitée (comonomère permettant d'utiliser des solvants à bas point d'ébullition),

-dont la souplesse est améliorée (comonomère permettant une plastification interne),

-dont le comportement électrochimique est meilleur par l'amélioration de l'interaction polymère solvant (comonomère

à fonction ionique).

Parmi les copolymères préférés on retiendra notamment ceux à tendance statistique et préparés par voie radicalaire. Ils incorporeront un ou plusieurs monomères de la série acrylique ou méthacrylique.

Le choix d'une telle série est dû à des raisons de cinétiques de réaction de copolymérisation, les rapports de réactivité entre le MAN et les acrylates ou méthacrylate étant favorables à la préparation des copolymères.

On peut ainsi utiliser des comonomères de type acrylique ou méthacrylique tels que le comonomère permette une plastification interne du polymère qui permette de diminuer la température de transition vitreuse (T_g) du copolymère par rapport à celle de l'homopolymère PMAN (donc augmente la souplesse du polymère). La relation semi-empirique de Fox permet en effet à l'Homme du Métier de prévoir la T_g d'un copolymère associant de manière statistique deux unités monomères A et B selon $1/T_{gAB} = W_A/T_{gA} + W_B/T_{gB}$, relation dans laquelle T_{gA} et T_{gB} représentent respectivement les températures de transition vitreuse des homopolymères poly(A) et poly(B), alors que W_A et W_B représentent les fractions massiques des deux unités monomères incorporées dans le copolymère.

Ainsi si le comonomère A ajouté au MAN (monomère B) correspond à $X=H$, $Z=H$, $V=O$, $Y=C_4H_9$ ($n=4$ dans la définition de $Y=C_nH_{2n+1}$) il s'agit alors de l'acrylate de butyle. Le T_{gA} de l'homopolymère polyacrylate de butyle est de 219 Kelvins ($-54^\circ C$). Sachant que le T_{gB} du PMAN est de 393 Kelvin ($120^\circ C$) on peut prévoir la transition vitreuse d'un copolymère de ces deux monomères où W_A représenterait 0,2 et W_B 0,8 par le calcul de l'expression : $1/T_{gAB} = 0,2/219 + 0,8/393$. On devrait donc trouver une valeur de $T_{gAB} = 339$ K ou $66^\circ C$.

L'incorporation de l'acrylate de butyle permet donc une plastification interne même si le résultat pratique est différent de la prévision théorique. De ce fait le recours à un tel comonomère plastifiant permet d'envisager de diminuer la quantité de solvants ajoutés donc de simplifier le

procédé d'élaboration de l'électrolyte et de diminuer son coût. L'une des fonctions des solvants ajoutés étant de provoquer une plastification, dite externe, pour abaisser la température de transition vitreuse de l'électrolyte polymère.

On pourra également utiliser des comonomères de type acrylique ou méthacrylique tels que le comonomère exerce une plastification interne (comme décrit dans l'exemple ci dessus) mais également améliore les propriétés solvatantes et/ou l'interaction avec les solvants et le sel constitutifs de l'électrolyte polymère. Il s'agit alors par exemple de macromonomères méthacryliques tels que $X=H$, $Z=CH_3$, $V=O$, $Y=[(CH_2)_m-O]_pR'$ avec $m=2$, $R'=H$ ou CH_3 et p de 1 à 22. On pourra notamment choisir le poly(éthylène glycol) méthacrylate commercialisé par la société Aldrich sous la référence 40,953,7.

On pourra également utiliser des comonomères de type acrylique ou méthacrylique tels que le comonomère permette une réticulation ultérieure du matériau par polycondensation. Ce type de monomère peut posséder une fonction alcool réticulable par des composés diisocyanates tels que le toluène di-isocyanate (TDI), ou l'hexaméthyl di-isocyanate (HMDI). Une alternative consiste à introduire une fonction isocyanate dans le copolymère en utilisant comme comonomère le méthacryloyl d'isocyanate. La fonction isocyanate incorporée peut être condensée avec des fonctions alcool pour donner un uréthane ou avec une amine pour donner une fonction urée. De ce fait le copolymère à fonction isocyanate peut être réticulé par polycondensation avec un polyol (lien de réticulation uréthane) en général un diol ou un triol ou une polyamine (lien de réticulation urée). On utilisera par exemple une diamine ou une triamine. Si le comonomère choisi est un méthacrylate à fonction trialkoxy silyl comme le (triméthoxysilyl)propyl méthacrylate, la réticulation pourra s'effectuer ultérieurement par hydrolyse/condensation des fonctions méthoxysilyl en présence ou non d'autres polyalkoxysilane. Ce procédé est classique et connu sous le terme de procédé sol-gel. La

réticulation s'effectue ici par un lien siloxane plus souple que les liens uréthane ou urée. Par polyakoxy on entend di, tri ou tétra-alkoxy.

On pourra enfin utiliser des comonomères de type
 5 acrylique ou méthacrylique tels que le comonomère permette une réticulation ultérieure du matériau par polymérisation cationique. On pourra ainsi adopter un comonomère possédant une fonction oxirane qui ne polymérise pas par voie radicalaire comme dans les glycidyle acrylate et
 10 méthacrylate. Après formation du copolymère le produit pourra être photopolymérisé par photoamorçage cationique.

On pourra enfin prévoir au moins un comonomère permettant d'introduire la fonction ionique permettant d'obtenir un électrolyte unipolaire. Une telle disposition
 15 permet d'avoir un anion (ou un cation) immobile car lié au polymère la conductivité n'étant alors assuré que par l'autre ion de l'électrolyte

Concrètement on réalisera avantageusement un électrolyte polymère solide comportant au moins un comonomère de série
 20 acrylique de type $\text{CHX}=\text{CZ}-\text{CO}-\text{V}-\text{Y}$ avec :

$\text{X} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ de $n=0$ à 8 , de préférence $n=0$

$\text{Z} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ avec $n = 0$ à 8 (de préférence $n=0$ ou 1),
 ou $\text{Z} = (\text{CH}_2)_m\text{CN}$, avec $m = 0$ à 4 ,

$\text{V} = \text{O}$, NH ou NR avec $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, n de 0 à 8 (et de
 25 préférence de 1 à 4);

$\text{Y} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, avec $n=0$ à 8 , ou bien $\text{Y} = \text{C}_n\text{H}_{2n}-(\text{CH}-\text{CH}_2)-\text{O}$
 (fonction oxirane avec $n=1$ à 4), ou bien $\text{Y} = [(\text{CH}_2)_m-\text{O}]_p\text{R}'$
 avec $m = 2, 3, 4$ (et de préférence $m = 2$), p de 1 à 50 (et de
 30 préférence entre 2 et 22) avec $\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ et n de 0 à 8 ,
 (et de préférence $= 0, 1$ ou 2).

Suivant les choix des différents paramètres, on pourra réaliser un polymère incorporant au moins un comonomère de type alkylène bisacrylamide ($\text{V}=\text{NH}$, $\text{X}=\text{H}$, $\text{Z}=\text{H}$, $\text{Y}=(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n=1$ à 6), tel que le méthylènebisacrylamide ou
 35 l'hexa-méthylènebisacrylamide.

Ou encore incorporant au moins un comonomère qui est un diacrylate ou diméthacrylate d'alkyle ou un diacrylate ou un diméthacrylate de poly(éthylène glycol).

On pourra également réaliser un polymère comprenant au moins un comonomère de type [poly(éthylène-glycol)méthoxy]méthacrylate (PEGMM) (soit $V=O$, $X=H$, $Z=CH_3$, $Y=[(CH_2)_m-O-]_pR'$ avec $m=2$ et $R'=CH_3$).

- 5 On pourra aussi réaliser un polymère solide comprenant au moins un comonomère de type hydroxyalkyl acrylate (soit $X=H$, $Z=H$, $V=O$, $Y=[(CH_2)_m-O-]_pR'$ avec $p=1$, $R'=H$ et m variant de 1 à 8), ou hydroxyalkyl méthacrylate (soit $X=H$, $Z=CH_3$, $V=O$, $Y=[(CH_2)_m-O-]_pR'$ avec $p=1$, $R'=H$ et m variant de 1 à 8).

Plus particulièrement ce polymère pourra comporter :

- au moins un comonomère de type hydroxyéthyl acrylate ou hydroxyéthyl méthacrylate ($m=2$), ou
- au moins un comonomère de type hydroxypropyl acrylate ou hydroxypropyl méthacrylate ($m=3$), ou
- au moins un comonomère de type hydroxybutylacrylate ou hydroxybutylméthacrylate ($m=4$).

- On pourra avantageusement réaliser un électrolyte comprenant au moins un terpolymère associant MAN / PEGMM (poly(éthylène glycol) méthoxy méthacrylate) et HEMA (hydroxyéthyl méthacrylate) dans des proportions en mole x , y , z telles que $40\% < x < 97\%$, $1\% < y < 40\%$, $1\% < z < 20\%$, et de préférence $85\% < x < 90\%$, $1\% < y < 7\%$, $2\% < z < 8\%$.

- On pourra également réaliser un électrolyte polymère solide comprenant au moins un terpolymère associant MAN, méthacrylate d'octyle (soit $X=H$, $Z=CH_3$, $V=O$, $Y=C_8H_{17}$) et HEMA dans les proportions x , y , z telles que $60\% < x < 97\%$, $1\% < y < 30\%$, $1\% < z < 15\%$ et de préférence $80\% < x < 95\%$, $1\% < y < 10\%$, $2\% < z < 10\%$.

- On pourra également réaliser un électrolyte polymère solide comprenant au moins un terpolymère associant MAN, méthacrylate de butyle ($X=H$, $Z=CH_3$, $V=O$, $Y=C_4H_9$) et HEMA dans les proportions x , y , z telles que $50\% < x < 97\%$, $1\% < y < 40\%$, $1\% < z < 15\%$ et de préférence $70\% < x < 95\%$, $1\% < y < 20\%$, $2\% < z < 10\%$.

- On pourra enfin réaliser un électrolyte comprenant au moins un terpolymère associant MAN, acrylate d'hexyle ($X=H$, $Z=H$, $V=O$, $Y=C_6H_{13}$) et HEMA dans les proportions x , y , z telles que $60\% < x < 97\%$, $1\% < y < 30\%$, $1\% < z < 10\%$ et de préférence

70%<x<95%, 1%<y<25%, 2%<z<8%.

En alternative aux comonomères acrylique, on pourra utiliser des monomères vinyliques qui seront copolymérisés avec le MAN ils seront par exemple choisis de manière à
5 introduire une fonction ionique dans la chaîne polymère.

Ainsi l'anion sera fixé par un lien covalent à la chaîne polymère et on obtiendra un électrolyte polymère à transport unipolaire cationique. On pourra ainsi utiliser un styrène sulfonate, un vinyl-sulfonate, un acrylamido-propane-
10 sulfonate ou encore un N,N-diallyl-1-amido-tétrafluoro-éthane-sulfonate de lithium. Ce dernier sel porteur d'une fonction perfluorosulfonate est notamment décrit par le brevet FR2687671.

L'électrolyte polymère solide pourra ainsi comprendre au
15 moins un bipolymère associant le MAN et un monomère porteur d'une fonction ionique de type carboxylate, phosphate, phosphonate, sulfonate, ou perfluorosulfonate.

Plus précisément, cet électrolyte pourra comprendre au moins un bipolymère associant le MAN et un monomère porteur
20 d'une fonction perfluorosulfonate choisi parmi les deux monomères suivants: N,N-diallyl-1-amido-tétrafluoro-éthanesulfonate de lithium de formule développée $(CH_2=CH-CH_2)_2 NCO-CF(CF_3)SO_3Li$, ou l'allyloxytétrafluoréthyl sulfonate de lithium de formule $CH_2=CH-CH_2-O-(CF_2)_2-SO_3Li$.

25 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'électrolyte polymère solide pourra comprendre au moins un comonomère incorporant une fonction oxirane tel l'acrylate de glycidyle ou méthacrylate de glycidyle.

Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte
30 polymère solide comprendra au moins un comonomère de type acryloyl ou méthacryloyl d'isocyanate. On adoptera alors de préférence des proportions molaires de comonomère relativement au MAN comprises entre 1 et 20% et de préférence entre 3 et 10%.

35 Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte polymère solide selon l'invention, comprendra au moins un comonomère de type (triméthoxysilyl)propyl méthacrylate, qui sera de préférence utilisé dans des proportions molaires

relatives au MAN comprises entre 1 et 40% et de préférence entre 3 et 15%.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'électrolyte polymère solide selon l'invention comprendra
 5 au moins un comonomère de type méthacrylate porteur de fonction carbonate cyclique. Ce comonomère sera de préférence utilisé dans des proportions molaires relatives au MAN comprises entre 1 et 40% et de préférence entre 5 et 25%.

10 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'électrolyte polymère solide comprendra au moins un comonomère de type oléfine aromatique, telle que l'indène, l'acénaphtylène, le vinyl naphtalène, le vinyl ferrocène, la vinylpyridine et le styrène substitué ou non. Ce comonomère
 15 sera de préférence utilisé dans des proportions molaires relatives au MAN comprises entre 1 et 30% et de préférence entre 5 et 15%.

Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte polymère solide comprendra au moins un comonomère de type
 20 styrène substitué sur le cycle aromatique en méta ou para par rapport à la double liaison par des substituants choisis parmi les radicaux suivants :

$R = C_nH_{2n+1}$ avec $n = 1$ à 8 ,

$R = CH_3O$, CH_2Cl , CH_2Br ;

25 $R = C_nH_{2n}-OH$ avec n de 1 à 8 .

On adoptera de préférence alors des proportions molaires du comonomère par rapport au MAN qui sont comprises entre 1 et 30% et de préférence entre 5 et 20%.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'électrolyte polymère solide comprendra au moins un
 30 comonomère de type acrylonitrile, ou cyanoacrylate, ou cyanométhacrylate.

Selon d'autres modes de réalisation on pourra réaliser un électrolyte polymère comprenant au moins un comonomère de
 35 type: 1,1-dicyano-éthène, vinylimidazole, vinyltriazole, vinyltétrazole, acétate de vinyle, chlorure de vinyle, fluorure de vinyle, chlorure de vinylidène, fluorure de vinylidène, carbonate de vinylène, anhydride maléïque.

Parmi les copolymères préférés on retiendra aussi les copolymères de MAN dits "à blocs". D'une façon classique, dans les copolymères à bloc on peut obtenir l'additivité des propriétés physico-chimiques des différents blocs (lorsque
5 les blocs sont immiscibles entre eux) ou encore obtenir des propriétés intermédiaires. Bien que quelques copolymérisations à bloc puissent être effectuées par voie cationique et semble-t'il par voie radicalaire, la polymérisation anionique reste incontestablement la voie de
10 synthèse la mieux adaptée à la préparation de copolymères à bloc. Elle impose cependant des polymérisations dites "vivantes" (amorçage quantitatif et rapide devant la propagation, pas de réactions de transfert ou de terminaison). Le PVC comme le PVDF ne peuvent être préparés
15 par voie anionique car les halogènes réagissent avec les bases très fortes utilisées en polymérisation anionique. Le PAN peut être préparé par voie anionique mais sa polymérisation n'est pas vivante. A l'inverse la polymérisation anionique du MAN est par contre une
20 polymérisation vivante. D'autre part il est connu que la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène est aussi une polymérisation vivante. On associera donc avantageusement des blocs de PMAN à des blocs plus souples de poly(oxyéthylène) (POE) qui permettront d'apporter une
25 souplesse au matériau et une capacité à solvater les sels de lithium. Alors que l'ordre d'addition des différents blocs doit se faire en polymérisation anionique dans le sens des électroaffinités croissantes des deux monomères, les copolymères à bloc PMAN-POE peuvent de manière surprenante
30 être préparés dans les deux sens d'addition.

Ainsi l'électrolyte polymère solide selon l'invention pourra comprendre au moins un copolymère dibloc ou tribloc associant au moins une séquence de polyméthacrylonitrile à au moins une séquence de polyéther.

35 Plus particulièrement, l'électrolyte polymère solide selon l'invention pourra comprendre au moins un copolymère dibloc poly(oxyéthylène)-bloc-polyméthacrylonitrile (POE-b-PMAN).

Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte polymère selon l'invention pourra comprendre au moins un copolymère tribloc du type: poly(oxyéthylène)-bloc-polyméthacrylonitrile-bloc-poly(oxyéthylène).

5 Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte polymère solide selon l'invention pourra comprendre au moins un copolymère tribloc du type polyméthacrylonitrile-bloc-polyéther-bloc-polyméthacrylonitrile, dans lequel la séquence centrale polyéther est choisie parmi les séquences
10 suivantes : poly(oxyéthylène), poly(oxypropylène), poly(oxytriméthylène), poly(oxytétraméthylène), poly(oxyéthylène-oxyméthylène), polyéther α ω diaminé.

Pour réaliser un électrolyte polymère selon l'invention on incorporera à un des polymère décrits précédemment au
15 moins un solvant choisi parmi les solvants suivants : carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, gamma butyrolactone, diméthoxyéthane, dialkyl carbonate.

Pour réaliser un électrolyte on incorporera également à ces polymères au moins un sel métallique, notamment un sel
20 de lithium choisi parmi les sels suivants : halogénure de lithium Li-X (avec X=Cl, Br, I ou I₃), perfluorosulfonate de lithium (C_nF_{2n+1}SO₃Li), bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure de lithium (N(CF₃SO₂)₂)Li, bis-trifluorométhylsulfonyl méthylure de lithium (HC(CF₃SO₂)₂)Li, Tris-trifluoro
25 méthylsulfonyl-méthylure de lithium (C(CF₃SO₂)₃)Li, perchlorate de lithium (LiClO₄), hexafluoroarséniate de lithium (LiAsF₆), hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆), hexafluoro antimonate de lithium (LiSbF₆), tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄).

30 L'invention a également pour objet les procédés de préparation de tels électrolytes polymères.

Selon l'invention, un procédé de préparation d'un homopolymère de méthacrylonitrile par voie radicalaire en masse est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes
35 suivantes :

-on dissout un amorceur de radicaux libres à décomposition thermique dans du MAN ou un mélange de MAN avec au moins un comonomère,

-on dégaze le mélange pour éliminer l'oxygène et on le dispose dans une enceinte hermétiquement fermée,

-on porte le mélange à une température de 60 à 90 °C et on le maintient à cette température pendant 24 à 72 heures.

5 Avantageusement, l'amorceur pourra être choisi parmi les composés suivants : Azobisisobutyronitrile (AIBN), peroxyde de benzoyle, persulfate de potassium.

10 Selon l'invention un procédé de préparation d'un copolymère de méthacrylonitrile à blocs est caractérisé en ce que la polymérisation du ou des blocs polyméthacrylonitrile est effectuée par amorçage anionique monofonctionnel difonctionnel ou trifonctionnel à partir d'un bloc de poly(oxyéthylène) terminé par un, deux, ou trois groupements alcoolates.

15 Selon un autre mode de réalisation, le ou les blocs de poly(oxyéthylène) sont obtenus par amorçage anionique, mono ou difonctionnel, de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène à partir d'une chaîne anionique vivante de polyméthacrylonitrile.

20 Selon une caractéristique des procédés de fabrication d'un homopolymère ou d'un copolymère de méthacrylonitrile selon l'invention on prévoit après les étapes de polymérisation une étape de réticulation.

25 La réticulation pourra être effectuée par rayonnement ou bombardement après incorporation d'un photoamorceur et éventuellement d'un monomère de fonctionnalité 2 ou 4 à une solution de PMAN dans un solvant.

Alternativement la réticulation pourra être effectuée par liens uréthanes ou siloxanes.

30 On pourra également obtenir un copolymère de méthacrylonitrile réticulé ou non par un procédé comportant essentiellement une étape d'amorçage de polymérisation radicalaire photochimique par rayonnement (notamment UV). Un tel procédé conduira directement à la réalisation d'un film
35 mince d'électrolyte polymère.

Alternativement, on pourra préparer un homopolymère ou un copolymère de méthacrylonitrile par polymérisation radicalaire selon les procédés industriels classiques

d'émulsion ou de suspension.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre de différents exemples de réalisation d'électrolytes polymères.

5 **Exemple 1**

6ml de MAN (méthacrylonitrile), fraîchement distillé sous argon pour évacuer l'oxygène, sont introduits dans un tube. 3mg d'un amorceur tel que l'AIBN (azobisisobutyronitrile) sont alors dissous dans le MAN, 10 sans addition de solvants. Le mélange est ensuite dégazé pour éliminer l'oxygène. On ferme alors hermétiquement le tube et on le porte à 70°C pendant 48 heures.

Les conditions expérimentales: température modérée, purification du monomère, faible quantité d'amorceur et 15 temps de réaction, ont été choisies pour obtenir de hautes masses molaires. Dans cette polymérisation en masse (c'est à dire sans autre solvant que le monomère MAN) le polymère PMAN obtenu est insoluble dans le monomère MAN et forme un gel transparent et dur. Après dissolution dans l'acétone, le 20 mélange réactionnel est précipité dans le pentane.

Après lavage du précipité au pentane et séchage le rendement en polymère précipité est égal à 30%. La viscosité intrinsèque du polymère a été déterminée dans le solvant DMF (diméthylformamide) à 25°C en utilisant un viscosimètre à 25 capillaire avec un tube d'Ubbelohde.

Une étude comparative effectuée entre le PMAN ainsi synthétisé et le PMAN commercial, fourni par la société Aldrich, a montré que ce dernier était nettement moins visqueux que le polymère ainsi synthétisé. La loi de Mark- 30 Houwink-Sakurada du PMAN dans le DMF a permis de calculer une masse viscosimétrique $M_v = 1,1 \times 10^6$ g/mole alors que celle du PMAN commercial est $M_v = 0,45 \times 10^6$ g/mole.

En utilisant les compositions optimales d'électrolyte (CP/EC/LiClO₄) données dans la littérature, deux films ont 35 été coulés avec les PMAN synthétisé et commercial. Le film préparé avec le PMAN commercial est un liquide visqueux qui s'écoule tandis que celui préparé à partir du PMAN synthétisé selon la méthode ci-dessus forme un film qui ne

s'écoule pas.

Les propriétés mécaniques du film réalisé avec le PMAN ainsi synthétisé peuvent être encore améliorées par insolation sous UV ou/et par l'adjonction de renforts.

5 On pourra notamment ajouter dans des proportions de 5 à 20% en masse de la silice fournie par la société Degussa sous la référence FK325. Une telle adjonction permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère sans nuire à ses propriétés électrochimiques.

10 Exemple 2

A une solution dans de l'acétone de PMAN (polyméthacrylonitrile tel que préparé conformément à l'exemple 1) on ajoute 3% en masse, par rapport au PMAN d'un photoamorceur, tel que l'Irgacure I 651 (2,2-diméthoxy-
15 1,2-diphényléthane-1-one).

Après évaporation de l'acétone, le film est soumis à une insolation UV en utilisant une lampe UV, Philips de type HPA à iodures métalliques (fer et cobalt). Son spectre d'émission UV A intense se situe entre 350 et 400 nanomètres
20 après un temps d'exposition de 25 mn.

L'échantillon est placé à environ 8 cm de la lampe UV et refroidi par un système à effet Peltier pour maintenir sa température en dessous de 50°C.

De fait, et malgré l'absence d'insaturations, le PMAN
25 réticule partiellement. Le taux d'extractibles est alors de 85% mais le comportement par rapport à l'électrolyte classique est amélioré, probablement du fait de réactions de branchement qui augmentent la masse molaire Mw des parties non-réticulées.

30 Dans une variante, à l'échantillon de PMAN dissous dans le minimum d'acétone, on incorpore 3% en masse d'irgacure 651 ainsi que 50 à 80% en mole d'éthylène carbonate (un des solvants plastifiants). L'évaporation de l'acétone n'entraîne pas celle du carbonate d'éthylène.

35 Exemple 3

A une solution concentrée de PMAN dans l'acétone, tel que préparée conformément à l'exemple 1, on ajoute un monomère de fonctionnalité égale à 4, tel qu'un

méthylènebisacrylamide MBA (suivant différentes proportions) et 3% en poids d'I 651 par rapport au PMAN. Le film est coulé dans un support.

Après évaporation de l'acétone, le film est soumis à une exposition UV avec la lampe précédente. Le taux d'insolubles a été mesuré après lavage de la membrane obtenue dans un large excès d'acétone, la différence entre la pesée de la membrane avant lavage et après lavage, suivi de séchage, permet de calculer le taux d'insolubles. Des essais ont été réalisés pour différents % en masse de monomère MBA par rapport au PMAN. Les résultats obtenus montrent que la proportion d'insolubles augmente avec le taux de MBA et passe par un maximum pour un taux de MBA de 30%. Toutefois ce taux d'insoluble atteint déjà 40% pour un taux de MBA de seulement 3%.

Exemple 4

On réalise un copolymère MAN/glycidyl méthacrylate. Deux synthèses ont été réalisées avec les proportions molaires suivantes des monomères : la première avec 95% de MAN et 5% de glycidyl méthacrylate et la seconde avec 80% de MAN et 20% de glycidyl méthacrylate. Les copolymérisations, réalisées dans un solvant tel que la cyclohexanone, sont amorcées par l'AIBN (3 mg d'AIBN sont utilisés pour 6 ml de solution), la synthèse a lieu sous surpression d'argon à 70°C pendant plusieurs jours. Les copolymères sont obtenus avec un rendement voisin de 80%. Ces copolymères présentent une répartition quasi-statistique des deux comonomères dans les chaînes macromoléculaires. Toutefois le glycidyl méthacrylate a une réactivité inférieure à celle du MAN et la proportion des deux unités monomères dans le copolymère est sensiblement différente de celle du mélange initial de monomères. Ainsi les copolymères obtenus avec les proportions initiales données ci-dessus ont les compositions suivantes : 99% MAN et 1% de glycidyl méthacrylate pour la première synthèse, 96% MAN et 4% de glycidyl méthacrylate pour la seconde. Il est donc nécessaire pour atteindre un taux d'incorporation de Z % d'unités glycidyl de prévoir une proportion initiale de glycidyl méthacrylate environ égale à

5 fois 2 %. La réticulation d'un tel copolymère peut se faire par ouverture avec des diamines ou triamines. Toutefois nous avons choisi de procéder à une photo polymérisation sous irradiation UV en utilisant un
 5 photoamorceur cationique qui est l'hexafluoro antimonate de diphenyl iodium $[(C_6H_5)_2I^+, SbF_6^-]$. Celui-ci libère sous UV un acide de Lewis qui amorce la polymérisation cationique des cycles oxiranes et un taux d'insoluble de 63% a été obtenu pour une proportion de 4% en masse d'amorceur. Il est
 10 possible d'augmenter ce pourcentage en partant d'un copolymère de plus haute masse et plus riche en fonctions glycidyle mais le résultat est déjà satisfaisant.

Exemple 5

Un copolymère MAN/HEMA comprenant 3% en mole d'HEMA et
 15 97% de MAN a été synthétisé. Les pourcentages des deux monomères dans le copolymère ont été déterminés par RMN (résonance magnétique nucléaire) du proton en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier Brucker 200 MHz. La synthèse a eu lieu en masse à 70°C pendant 48H en utilisant
 20 l'AIBN comme amorceur. 3mg d'amorceur AIBN ont été utilisés pour 8 ml de mélange de monomères (3% HEMA et 97% MAN). Le copolymère obtenu est soluble dans l'acétone et il a été reprécipité dans le pentane. Le copolymère est aussi soluble dans le THF (tétrahydrofurane) ce qui a permis sa
 25 caractérisation par chromatographie à perméation de gel (GPC) en utilisant un jeu de colonnes d'ultrastyrigel de porosité 500, 10^3 , 10^4 , et 10^5 Angströms, étalonné avec un jeu d'échantillons standard de polystyrène. Des masses molaires en masse Mw voisines de 10^5 g/mole, calculées en
 30 équivalent polystyrène, ont pu être obtenues. La réticulation par lien uréthane a eu lieu en utilisant comme amorceurs le toluène di-isocyanate (TDI), ou l'hexaméthyl di-isocyanate (HMDI). Le TDI et le HMDI sont utilisés en proportion stoechiométrique par rapport aux fonctions alcool
 35 du motif HEMA (nombre de moles de fonction OH de l'HEMA égal au nombre de moles de fonction NCO de TDI ou HMDI, autrement dit : $NCO/OH=1$). Le dilaurate de dibutyle étain est utilisé comme catalyseur dans une proportion de 5% en mole par

rapport au nombre de moles de fonction NCO. Le copolymère, le diisocyanate et le catalyseur sont dissous en solution concentrée dans l'acétone ou le THF. Après dégazage pour enlever les bulles d'air, le produit est coulé dans un support, le solvant (acétone ou THF) est évaporé et on
5 laisse la réaction se poursuivre pendant 48 heures à 30°C dans une boîte à gants maintenu sous argon sec.

Des taux d'insoluble voisins de 90% ont été obtenus avec les deux types d'amorceur. La réticulation entraîne, de
10 façon surprenante, une diminution de la température de transition vitreuse, de respectivement 30°C et 40°C selon que l'on utilise TDI ou HMDI. La réticulation exerce donc un effet de plastification interne permettant d'obtenir une membrane plus souple.

On pourrait à titre de variante réticuler le copolymère MAN/HEMA d'une autre façon. On pourra ainsi traiter les fonctions alcool des motifs HEMA par le triéthoxy isocyanatopropylsilane, commercialisé par Aldrich sous la référence 41,336,4. En utilisant une stoechiométrie 1/1
20 entre les fonctions OH de l'HEMA et isocyanate du silane on peut condenser le silane sur le copolymère en utilisant le même pourcentage de catalyseur qu'avec TDI ou HMDI. Le produit de la réaction reste soluble dans le solvant de réaction et les fonctions peuvent être hydrolysées selon un
25 mécanisme sol-gel classique (0,5 moles d'eau par mole de fonction éthoxysilane) pour former un réseau à lien siloxane. Là encore la réaction d'hydrolyse/condensation des liaisons éthoxysilane doit être effectuée de préférence après avoir coulé le film.

30 Exemple 6

Des copolymères associant MAN et poly(éthylène glycol) méthoxy méthacrylate (en utilisant la variante de masse molaire $M_n=400\text{g/mol}$ pour ce dernier, dénommée PEGMM 400) comprenant différents pourcentages de PEGMM ont été
35 synthétisés. Les deux monomères ont été mélangés dans les proportions molaires suivantes pour la première synthèse 4% de PEGMM et 96% de MAN, pour la seconde synthèse 8% de PEGMM et 92% de MAN. 3 mg d'AIBN ont été incorporés pour 6 g de

mélange de monomères. La polymérisation a également été réalisée en masse à 70°C en ampoule scellée (suivant le protocole de l'exemple 1). Des copolymères comprenant 6% en mole et 14% en mole de PEGMM400 ont été ainsi obtenus. Ces
 5 copolymères solubilisés dans l'acétone sont reprécipités dans le pentane. Des masses voisines de 10^5 g/mol ont pu être obtenues.

Exemple 7

Un terpolymère MAN/PEGMM/HEMA (hydroxyéthyl
 10 méthacrylate) comprenant 2,5% en mole de PEGMM400 et 5% en mole d'HEMA a été synthétisé par le même mode de synthèse que précédemment (exemple 6).

Un terpolymère soluble dans l'acétone a été obtenu. Il présente une masse moléculaire de 40000g/mol. Le terpolymère
 15 ainsi obtenu a été réticulé par un lien uréthane en utilisant un isocyanate difonctionnel : l'héxaméthylène diisocyanate (HMDI) en proportion stoechiométrique (NCO/OH=1), le catalyseur choisi pour la réaction étant le dilaurate de dibutyle/étain, dont 5% en mole par rapport aux
 20 fonctions NCO sont ajoutés. Un réseau présentant un fort taux d'insolubles (90%) a été obtenu.

Exemple 8

0,1 mol de méthacrylonitrile, 0,018 mol de méthacrylate d'octyle et 0,0062 mol d'HEMA ont été mélangés à 2ml de
 25 butanone (solvant) dans un tube scellé sous argon. La polymérisation radicalaire a eu lieu à 70°C en utilisant l'AIBN comme amorceur. 3 mg d'AIBN ont été incorporés au mélange de monomères. Le copolymère obtenu est solubilisé dans l'acétone et reprécipité dans le pentane. Un copolymère
 30 de composition molaire 69%MAN / 12%HEMA / 19% Méthacrylate d'octyle a été obtenu avec un rendement voisin de 40%. La masse moléculaire en nombre relevée pour ce polymère est $M_n=30000$ g/mol. Le méthacrylate d'octyle incorporé joue le rôle de plastifiant interne et contribue à une diminution de
 35 la température de transition vitreuse T_g ($T_g=82^\circ\text{C}$) d'environ 40°C.

Ce copolymère a été réticulé par liens uréthane en utilisant le HMDI comme amorceur en proportion

stoechiométrique ($\text{NCO}/\text{OH}=1$), le catalyseur choisi pour la réaction étant le dilaurate de dibutyle/étain dont 5% en mole par rapport au fonction NCO sont ajoutés. Un réseau ayant un taux d'insoluble de 86% a été obtenu.

5 Exemple 9

0,1 mol de méthacrylonitrile, 0,021 mol de méthacrylate de butyle et 0,0037 mol d'HEMA (hydroxyéthyl méthacrylate) ont été introduits dans un tube scellé. La polymérisation a eu lieu en masse à 70°C avec l'AIBN comme amorceur. 3 mg
10 d'AIBN ont été incorporés.

Ce polymère accepte différent solvants à bas point d'ébullition comme l'acétone ou le tétrahydrofurane.

Un copolymère de composition molaire 52%MAN/9%HEMA/39% de méthacrylate de butyle a été également obtenu (suivant
15 une polymérisation par voie radicalaire analogue à celle décrite à l'exemple 8) avec un rendement voisin de 30%. Une masse moléculaire en nombre de 70000 g/mol a été obtenue. Le copolymère obtenu présente une température de transition vitreuse de 80°C.

20 Ce copolymère a été réticulé par liens uréthane en utilisant le HMDI comme amorceur en proportion stoechiométrique ($\text{NCO}/\text{OH}=1$). Le catalyseur choisi pour la réaction étant le dilaurate de dibutyle/étain dont 5% en mole par rapport aux fonctions NCO sont ajoutés. Un réseau
25 ayant un taux d'insoluble de 85% a été obtenu.

Exemple 10

0,1 mol de MAN, 0,021 mol d'acrylate d'hexyle et 0,0037 mol d'HEMA ont été mélangés. La polymérisation a eu lieu en masse à 70°C, en tube scellé avec l'AIBN comme amorceur. 3
30 mg d'AIBN ont été incorporés. Un copolymère de composition molaire 93%Man/2%HEMA/5% d'acrylate d'hexyle a été obtenu.

Une masse moléculaire en nombre de 50000 g/mol a été obtenue. Ce copolymère présente une température de transition vitreuse de 80°C, inférieure de 40°C à celle de
35 l'homopolymère de PMAN.

Ce copolymère a été réticulé par liens uréthane en utilisant le HMDI comme amorceur en proportion stoechiométrique ($\text{NCO}/\text{OH}=1$), le catalyseur choisi pour la

réaction étant le dilaurate de dibutyle/étain dont 5% en mole par rapport aux fonctions NCO sont ajoutés. Un réseau ayant un taux d'insoluble de 87% a été obtenu.

Exemple 11

5 0,09 mole de méthacrylonitrile et 0,01 mole de styrène ont été utilisés pour une synthèse radicalaire en masse, en tube scellé. Un copolymère comprenant 17% de motifs styréniques a été obtenu. Ce copolymère accepte des solvants intéressants comme le tétrahydrofurane, l'acétone. Une
10 masse moléculaire de 60000 g/mol a été obtenue.

Exemple 12

Plusieurs $\alpha \omega$ di-hydroxy-oligo-(oxyéthylène) commerciaux appelés poly(oxyéthylène) (ou POE) de différentes masses molaires ont été utilisés ($M_n=2000, 3400, 4600$ et 8000). Ces
15 polymères sont connus sous le nom commercial de polyéthylène glycol (ou PEG).

Après solubilisation de 0.69 g de PEG 4600 (soit une quantité de 3.10^{-4} mole de OH) dans 7.5ml de THF (tétrahydrofurane), de l'hydruure de sodium en proportion
20 stoechiométrique (par rapport à la concentration en OH terminaux) est ajouté. Pour les différentes synthèses réalisées la concentration en mole de OH/litre a été maintenue constante (3.10^{-4} mole de OH) pour 7.5ml de THF.

La solution prend une coloration brune caractéristique
25 de l'alcoolate formé. Le (MAN) méthacrylonitrile est alors ajouté à l'alcoolate dans les proportions voulues pour réaliser la longueur des blocs PMAN souhaitée.

La réaction est laissée pendant 24 heures puis désactivée à l'eau. De 100 à 300 motifs de méthacrylonitrile
30 ont été ainsi incorporés (suivant le POE utilisé) avec un rendement proche de 100%.

Les masses molaires ont été déterminées par RMN du proton et elles ont également été mesurées par GPC (chromatographie à perméation de gel). Une comparaison des
35 valeurs obtenues a été effectuée et elle est résumée par le tableau suivant :

POE départ	Nombre de motifs MAN introduits	Mn (GPC) en g/mol	Mn (RMN) en g/mol
POE2000	200	13100	15400
POE2000	100	7700	7800
POE3400	200	10000	15800
POE4600	200	11400	10400
POE4600	300	22000	23000
POE7400	300	16000	28200

On observe généralement un bon accord entre les deux types de masse. Les copolymères obtenus ont un faible indice de polymolécularité, c'est à dire un faible rapport $I = M_w/M_n$ de la masse molaire moyenne en masse (M_w) sur la masse molaire moyenne en nombre (M_n) ($I = M_w/M_n < 1,5$). Ce résultat est compatible avec une polymérisation anionique "vivante" (Rendement : environ 100% de polymérisation).

De manière surprenante l'incorporation de motifs MAN permet de diminuer la cristallinité de la séquence POE comme le montre l'analyse thermique différentielle des échantillons. On obtient ainsi des copolymères totalement amorphes pour 200 motifs de méthacrylonitrile incorporés. Le copolymère ainsi obtenu présente une seule température de transition vitreuse comprise entre les deux températures de transition vitreuse des deux homopolymères.

Une température de transition vitreuse voisine de -20°C est obtenue pour des copolymères comprenant une séquence POE de 45 motifs et deux séquences latérales comprenant chacune 100 motifs de méthacrylonitrile. Les différents copolymères synthétisés acceptent de nombreux solvants tels que l'acétone et le tétrahydrofuranne.

On a réalisé un certain nombre d'électrolytes en incorporant des sels de lithium dans les polymères précédemment décrits (exemples 1 à 12) et effectué des mesures de conductivité.

Ces mesures sont décrites dans les exemples ci-dessous.

Le polymère devient un conducteur ionique par incorporation d'un sel de lithium. Un sel de lithium, comme le trifluorométhanesulfonyl imidure de lithium (ou LiTFSI),

est dissous ainsi que le polymère dans l'acétone. La solution est alors coulée et le solvant évaporé. Les mesures de conductivité sont réalisées avec un impédance mètre en utilisant une cellule à électrode bloquante en acier inoxydable. L'analyse en fréquence est effectuée entre 13 MHz et 5 Hz. Les mesures sont réalisées sous vide dynamique (électrolyte polymère sec) ou sous surpression d'argon sec (électrolytes polymères plastifiés).

Exemple 13

La conductivité du PMAN à l'état sec tel que préparé à l'exemple 1 et en présence de bis (trifluorométhylsulfonyl) amidure de lithium (ou LiTFSI) a été mesurée dans une large gamme de concentrations.

Cet électrolyte présente une très faible conductivité pour des concentrations moyennes en sel. La composition de l'électrolyte polymère est exprimée sous la forme d'un rapport CN/Li qui représente le rapport entre le nombre (CN) de moles de motif de répétition méthacrylonitrile sur le nombre (Li) de moles de sel. Nous obtenons par exemple une conductivité de 8×10^{-8} S/cm à 40°C pour un rapport CN/Li=8.

Par contre, à l'inverse des poly(oxyéthylène), la conductivité du PMAN sec croît lorsque la concentration en sel augmente, c'est à dire lorsque le rapport CN/Li diminue.

Pour de très fortes concentrations en sel, nous obtenons des conductivités intéressantes telles que $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm pour un rapport CN/Li=2. Le sel LiTFSI joue donc de façon surprenante le rôle analogue à un plastifiant externe.

CN/Li	conductivité σ (S/cm) à 40°C	conductivité σ (S/cm) à 80°C
2	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$
3	10^{-8}	$3 \cdot 10^{-6}$
6	10^{-8}	$3 \cdot 10^{-6}$
8	$8 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-6}$
12	10^{-8}	$3 \cdot 10^{-6}$
16	-	$2 \cdot 10^{-6}$
30	-	10^{-7}

Ce résultat obtenu en l'absence de solvant montre une très bonne interaction entre la matrice thermoplastique et le sel, puisque celui-ci permet de préparer des électrolytes polymères très concentrés en sel, ce qui ne peut qu'être favorable aux conductivités des électrolytes polymères plastifiés.

Exemple 14

A une solution de PMAN dans l'acétone on ajoute: 30% en masse d'un monomère de fonctionnalité égale à 4 le méthylène-bisacrylamide (commercialisé par la société Aldrich sous la référence 14,832-6), 3% en masse d'I 651, le sel LiTFSI et le carbonate d'éthylène (plastifiant dénommé habituellement EC).

Après évaporation de l'acétone, le film obtenu est exposé à une insolation UV avec la lampe décrite dans l'exemple 2. Le carbonate de propylène (autre plastifiant dénommé PC) utilisé pour les mesures de conductivité n'est ajouté qu'après la réticulation pour éviter son évaporation par échauffement infra rouge au cours de la réticulation.

Une conductivité de 10^{-3} S/cm à 20°C est obtenue pour un électrolyte de composition molaire PMAN(20%) / EC(50%) / PC(25%) / LiTFSI (5%). Notons que lorsque l'on parle d'une concentration molaire en polymère il ne s'agit pas de moles de polymère mais de moles de motif MAN. Ainsi une mole d'homopolymère PMAN dans ce sens là correspond à une mole de motifs MAN c'est à dire à 67 g même si la masse molaire de ce PMAN est égale à 100000 g/mole.

Par ailleurs on a réalisé l'électrolyte de composition molaire PMAN(25%) / EC(70%) / PC(00%) / LiTFSI(5%) qui présente de bonnes propriétés de conduction à température ambiante avec 10^{-3} S/cm à 20°C. Une conductivité intéressante de 7.10^{-4} S/cm est encore obtenue à 8°C, puis on note une chute notable de la conductivité à plus basse température du fait de la cristallisation de l'EC.

Ne mettant en oeuvre qu'un solvant (EC), le moins volatile, ces derniers électrolytes sont plus faciles à produire mais sont limités à des utilisations à des températures supérieures à 8°C.

Des études de stabilité électrochimique ont été réalisées sur l'échantillon de composition molaire PMAN(20%) / EC(50%) / PC(25%) / LiTFSI (5%). L'échantillon présente, par voltammétrie cyclique sur macroélectrode d'acier inox, une bonne stabilité en réduction jusqu'à 0 Volt par rapport au couple électrochimique Li/Li⁺ et en oxydation jusqu'à au moins 4,1 V (toujours par rapport au couple Li/Li⁺). Nous avons également suivi l'évolution, au cours du temps, de la résistance d'interface entre l'électrolyte polymère et l'électrode de lithium métal. Le suivi, réalisé à 40°C, montre une bonne stabilité de l'interface sur plusieurs jours. Il faut noter que ce comportement est différent de celui observé avec un électrolyte classique associant PAN, PC et LiClO₄, où l'on voit une augmentation continue de la résistance d'interface avec le temps.

Tableau donnant les rapports R/R_{t0} des résistances d'interface au cours du temps.

Temps Heures	en	R/R_{t0} Li/(PAN/EC/PC/LiClO ₄) [1]	R/R_{t0} Li/(PMAN/EC/PC/LiTFSI)
0		1	1
2		1,50	1,14
24		3	1,14
50		5	1,15
70		6	1
80		7	0,9
95		7,6	0.97
120		9	1
130		11	0.97

20

[1] essai pour le PAN décrit dans : G.B. Appetecchi, F. Croce and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, 40, 991, 1995

La résistance d'interface initiale est R_{t0} et la résistance à un instant t est notée R . l'évolution du rapport R/R_{t0} au cours du temps montre, aux incertitudes expérimentales près, la stabilité du PMAN alors que la

25

résistance d'interface croît régulièrement pour l'électrolyte à base de PAN et se trouve multipliée par un facteur supérieur à 10 après cinq jours.

Exemple 15

5 Des mesures de conductivité ont été réalisées sur un copolymère synthétisé comme décrit dans l'exemple 5 (MAN/HEMA). Le copolymère, le sel LiTFSI, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et l'héxaméthylène diisocyanate sont solubilisés dans l'acétone. La solution
10 est alors coulée, l'acétone est évaporée. La solution est laissée sous atmosphère inerte, en boîte à gants sous argon, pendant 48 heures à 30°C pour terminer la réticulation.

La composition molaire choisie pour les mesures de conductivité est la suivante:

15 copolymèreMAN(15%)/EC(56%)/PC(23%)/LiTFSI(5%).

L'électrolyte polymère réalisé présente une conductivité de 8×10^{-4} S/cm à 20°C et de 4×10^{-4} S/cm à 0°C.

Exemple 16

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur un
20 copolymère synthétisé comme décrit dans l'exemple 10. Le copolymère, le sel LiTFSI, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et l'héxaméthylène diisocyanate sont solubilisé dans l'acétone. La solution est alors coulée, l'acétone est évaporée. La solution est laissée 48 heures
25 pour terminer la réticulation. La composition molaire choisie pour les mesures de conductivité est la suivante :

CopolymèreMAN(15%)/EC(56%)/PC(23%)/LiTFSI(5%).

Une conductivité de 10^{-3} S/cm est obtenue à 20°C, une valeur de 5×10^{-4} S/cm est encore relevée à 0°C.

30 Exemple 17

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur un copolymère synthétisé comme décrit dans l'exemple 12. Ce copolymère comprend une séquence POE de 45 motifs et deux séquences latérales comprenant chacune 100 motifs
35 méthacrylonitrile. Le copolymère est dissous en présence du sel de lithium (LiTFSI) dans l'acétone. Le film est coulé, le solvant est alors évaporé. Le film de polymère est laissé plusieurs jours à sécher. Dans ce type de copolymères le

bloc POE comme le bloc PMAN peuvent contribuer à solvater le cation Li^+ , la composition de l'électrolyte sera donc exprimée en $(\text{O}+\text{CN})/\text{Li}$, rapport entre d'une part le nombre de moles de motifs oxyéthylène (O) + le nombre de moles de MAN (CN), soit $\text{O}+\text{CN}$ et d'autre part le nombre de moles de sels de lithium (Li).

L'électrolyte sec obtenu présente des conductivités de 10^{-6} S/cm vers 25°C pour une concentration en sel $(\text{O}+\text{CN})/\text{Li}=8$. Si on concentre l'électrolyte en sel jusqu'au rapport $(\text{O}+\text{CN})/\text{Li}=1$, on obtient de bien meilleures conductivités avec 2×10^{-5} S/cm à 20°C et on rejoint les valeurs obtenues avec les meilleurs polyéthers amorphes.

L'ajout du sel LiTFSI joue donc ici un rôle de plastifiant externe.

Ce phénomène surprenant est contraire à celui couramment observé pour des polyéthers (POE), où le sel augmente la T_g du fait des fortes interactions sel/matrice.

Bien entendu les polymères selon l'invention peuvent également être utilisés pour d'autres applications électrochimiques, par exemple pour la réalisation de condensateurs ou de systèmes électrochromes.

REVENDEICATIONS

1-Electrolyte polymère solide caractérisé en ce qu'il comprend au moins un polymère de méthacrylonitrile sous la forme :

- 5 -d'un homopolymère linéaire de forte masse, renforcé ou non, ou bien,
 -d'un homopolymère, renforcé ou non, rendu tridimensionnel par réticulation ou,
 -d'un copolymère linéaire de forte masse ou rendu
 10 tridimensionnel par réticulation, grâce notamment à l'incorporation d'au moins un comonomère permettant une réticulation.

2-Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'un copolymère
 15 incorporant au moins un comonomère permettant d'utiliser des solvants à bas point d'ébullition et/ou au moins un comonomère permettant une plastification interne du polymère par diminution de sa température de transition vitreuse et/ou au moins un comonomère permettant d'introduire la
 20 fonction ionique pour obtenir un électrolyte unipolaire.

3-Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'homopolymère incorpore 5% à 20% en masse de silice.

4-Electrolyte polymère solide selon une des
 25 revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend un copolymère de méthacrylonitrile comportant au moins un comonomère de série acrylique ou méthacrylique.

5-Electrolyte polymère solide selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un comonomère de
 30 série acrylique de type CHX=CZ-CO-V-Y avec :

X = C_nH_{2n+1} de $n=0$ à 8, de préférence $n=0$

Z = C_nH_{2n+1} avec $n=0$ à 8 (de préférence $n=0$ ou 1),
 ou Z = $(CH_2)_mCN$, avec $m=0$ à 4,

V = O, NH ou NR avec R = C_nH_{2n+1} , n de 0 à 8 (et de
 35 préférence de 1 à 4);

Y = C_nH_{2n+1} , avec $n=0$ à 8, ou bien Y = $C_nH_{2n}-(CH-CH_2)-O$
 (fonction oxirane avec $n=1$ à 4), ou bien Y = $[(CH_2)_m-O]_pR'$
 avec $m=2,3,4$ (et de préférence $m=2$), p de 1 à 50 (et de

préférence entre 2 et 22) avec $R' = C_nH_{2n+1}$ et n de 0 à 8, (et de préférence = 0, 1 ou 2).

6-Electrolyte polymère solide selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
5 type alkylène bisacrylamide ($V=NH$, $X=H$, $Z=H$, $Y=(CH_2)_n-NH-COO-CH=CH_2$ ($n=1$ à 6), tel que le méthylènebisacrylamide ou l'hexa-méthylènebisacrylamide.

7-Electrolyte polymère solide selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère qui
10 est un diacrylate ou diméthacrylate d'alkyle ou un diacrylate ou un diméthacrylate de poly(éthylène glycol).

8-Electrolyte polymère solide selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
type [poly(éthylène-glycol)méthoxy]méthacrylate (PEGMM)
15 (soit $V=O$, $X=H$, $Z=CH_3$, $Y=[(CH_2)_m-O-]_pR'$ avec $m=2$ et $R'=CH_3$).

9-Electrolyte polymère solide selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
type hydroxyalkyl acrylate (soit $X=H$, $Z=H$, $V=O$, $Y=[(CH_2)_m-O-]_pR'$ avec $p=1$, $R'=H$ et m variant de 1 à 8), ou
20 hydroxyalkyl méthacrylate (soit $X=H$, $Z=CH_3$, $V=O$, $Y=[(CH_2)_m-O-]_pR'$ avec $p=1$, $R'=H$ et m variant de 1 à 8).

10-Electrolyte polymère solide selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
type hydroxyéthyl acrylate ou hydroxyéthyl méthacrylate
25 ($m=2$).

11-Electrolyte polymère solide selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
type hydroxypropyl acrylate ou hydroxypropyl méthacrylate
($m=3$).

30 12-Electrolyte polymère solide selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
type hydroxybutylacrylate ou hydroxybutylméthacrylate ($m=4$).

13-Electrolyte polymère solide selon les revendications 8 et 10, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un
35 terpolymère associant MAN / PEGMM et HEMA dans des proportions en mole x , y , z telles que $40\% < x < 97\%$, $1\% < y < 40\%$, $1\% < z < 20\%$, et de préférence $85\% < x < 90\%$, $1\% < y < 7\%$, $2\% < z < 8\%$.

14-Electrolyte polymère solide selon les revendications

5 et 10, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un terpolymère associant MAN, méthacrylate d'octyle (soit $X=H$, $Z=CH_3$, $V=O$, $Y=C_8H_{17}$) et HEMA dans les proportions x , y , z telles que $60\% < x < 97\%$, $1\% < y < 30\%$, $1\% < z < 15\%$ et de préférence
 5 $80\% < x < 95\%$, $1\% < y < 10\%$, $2\% < z < 10\%$.

15-Electrolyte polymère solide selon les revendications 5 et 10, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un terpolymère associant MAN, méthacrylate de butyle ($X=H$, $Z=CH_3$, $V=O$, $Y=C_4H_9$) et HEMA dans les proportions x , y , z
 10 telles que $50\% < x < 97\%$, $1\% < y < 40\%$, $1\% < z < 15\%$ et de préférence $70\% < x < 95\%$, $1\% < y < 20\%$, $2\% < z < 10\%$.

16-Electrolyte polymère solide selon les revendications 5 et 10, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un terpolymère associant MAN, acrylate d'hexyle ($X=H$, $Z=H$, $V=O$,
 15 $Y=C_6H_{13}$) et HEMA dans les proportions x , y , z telles que $60\% < x < 97\%$, $1\% < y < 30\%$, $1\% < z < 10\%$ et de préférence $70\% < x < 95\%$, $1\% < y < 25\%$, $2\% < z < 8\%$.

17-Electrolyte polymère solide selon la revendication 2, en ce qu'il comprend au moins un bipolymère associant le MAN
 20 et un monomère porteur d'une fonction ionique de type carboxylate, phosphate, phosphonate, sulfonate, ou perfluorosulfonate.

18-Electrolyte polymère solide selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un bipolymère
 25 associant le MAN et un monomère porteur d'une fonction perfluorosulfonate choisi parmi les deux monomères suivants: N,N-diallyl-1-amido-tétrafluoroéthanesulfonate de lithium de formule développée $(CH_2=CH-CH_2)_2 NCO-CF(CF_3)SO_3Li$, ou l'allyloxytétrafluoréthyl sulfonate de lithium de formule
 30 $CH_2=CH-CH_2-O-(CF_2)_2-SO_3Li$.

19-Electrolyte polymère solide selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type acrylate de glycidyle ou méthacrylate de glycidyle.

20-Electrolyte polymère solide selon la revendication 4,
 35 caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type acryloyl ou méthacryloyl d'isocyanate, utilisé dans des proportions molaires relativement au MAN comprises entre 1 et 20% et de préférence entre 3 et 10%.

21-Electrolyte polymère solide selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type (triméthoxysilyl)propyl méthacrylate, utilisé dans des proportions molaires relatives au MAN comprises entre 1 et 40% et de préférence entre 3 et 15%.

22-Electrolyte polymère solide selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type méthacrylate porteur de fonction carbonate cyclique, utilisé dans des proportions molaires relatives au MAN comprises entre 1 et 40% et de préférence entre 5 et 25%.

23-Electrolyte polymère solide selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type oléfine aromatique, telle que l'indène, l'acénaphtylène, le vinyl naphtalène, le vinyl ferrocène, la vinylpyridine et le styrène substitué ou non, comonomère utilisé dans des proportions molaires relatives au MAN comprises entre 1 et 30% et de préférence entre 5 et 15%.

24-Electrolyte polymère solide selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type styrène substitué sur le cycle aromatique en méta ou para par rapport à la double liaison par des substituants choisis parmi les radicaux suivants :

$R = C_nH_{2n+1}$ avec $n = 1$ à 8 ,

$R = CH_3O, CH_2Cl, CH_2Br$;

$R = C_nH_{2n}-OH$ avec n de 1 à 8 .

utilisé dans des proportions molaires comprises entre 1 et 30% et de préférence entre 5 et 20%.

25-Electrolyte polymère solide selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type acrylonitrile, ou cyanoacrylate, ou cyanométhacrylate.

26-Electrolyte polymère solide selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type: 1,1-dicyano-éthène, vinylimidazole, vinyltriazole, vinyltétrazole, acétate de vinyle, chlorure de vinyle, fluorure de vinyle, chlorure de vinylidène, fluorure de vinylidène, carbonate de vinylène, anhydride maléique.

27-Electrolyte polymère solide selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un copolymère dibloc ou tribloc associant au moins une séquence de polyméthacrylonitrile à au moins une séquence de polyéther.

28-Electrolyte polymère solide selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un copolymère dibloc poly(oxyéthylène)-bloc-polyméthacrylonitrile (POE-b-PMAN).

29-Electrolyte polymère solide selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un copolymère tribloc du type: poly(oxyéthylène)-bloc-polyméthacrylonitrile-bloc-poly(oxyéthylène).

30-Electrolyte polymère solide selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un copolymère tribloc du type polyméthacrylonitrile-bloc-polyéther-bloc-polyméthacrylonitrile, dans lequel la séquence centrale polyéther est choisie parmi les séquences suivantes : poly(oxyéthylène), poly(oxypropylène) poly(oxytriméthylène), poly(oxytétraméthylène), poly(oxyéthylène-oxyméthylène), polyéther α ω diaminé.

31-Electrolyte polymère selon une des revendications 1 à 28 caractérisé en ce qu'il incorpore au moins un solvant choisi parmi les solvants suivants : carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, gamma butyrolactone, diméthoxyéthane, dialkyl carbonate.

32-Electrolyte polymère selon une des revendications 1 à 30, caractérisé en ce qu'il incorpore au moins un sel de lithium choisi parmi les sels suivants : halogénure de lithium Li-X (avec X=Cl, Br, I ou I₃), perfluorosulfonate de lithium (C_nF_{2n+1}SO₃Li), bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure de lithium (N(CF₃SO₂)₂)Li, bis-trifluorométhylsulfonyl méthylure de lithium (HC(CF₃SO₂)₂)Li, Tris-trifluorométhylsulfonyl-méthylure de lithium (C(CF₃SO₂)₃)Li, perchlorate de lithium (LiClO₄), hexafluoroarséniate de lithium (LiAsF₆), hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆), hexafluoro antimonate de lithium (LiSbF₆), tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄).

33-Procédé de préparation d'un homopolymère de méthacrylonitrile par voie radicalaire en masse caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

-on dissout un amorceur de radicaux libres à
5 décomposition thermique dans du MAN ou un mélange de MAN avec au moins un comonomère,

-on dégaze le mélange pour éliminer l'oxygène et on le dispose dans une enceinte hermétiquement fermée,

-on porte le mélange à une température de 60 à 90 °C et
10 on le maintient à cette température pendant 24 à 72 heures.

34-Procédé de préparation d'un homopolymère de méthacrylonitrile selon la revendication 33, caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les composés suivants : Azobisisobutyronitrile (AIBN), peroxyde de benzoyle,
15 persulfate de potassium.

35-Procédé de préparation d'un copolymère de méthacrylonitrile à blocs caractérisé en ce que la polymérisation du ou des blocs polyméthacrylonitrile est effectuée par amorçage anionique monofonctionnel
20 difonctionnel ou trifonctionnel à partir d'un bloc de poly(oxyéthylène) terminé par un, deux, ou trois groupements alcoolates.

36-Procédé de préparation d'un copolymère de méthacrylonitrile à blocs, caractérisé en ce que le ou les
25 blocs de poly(oxyéthylène) sont obtenus par amorçage anionique mono ou difonctionnel de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène à partir d'une chaîne anionique vivante de polyméthacrylonitrile.

37-Procédé de préparation d'un homopolymère ou
30 copolymère de méthacrylonitrile selon les revendications 33 à 36, caractérisé en ce qu'il comporte après les étapes de polymérisation une étape de réticulation.

38-Procédé de préparation d'un homopolymère ou
35 copolymère de méthacrylonitrile selon la revendication 37, caractérisé en ce que la réticulation est effectuée par rayonnement ou bombardement après incorporation d'un photoamorceur et éventuellement d'un monomère de fonctionnalité 2 ou 4 à une solution de PMAN dans un

solvant.

39-Procédé de préparation d'un copolymère de méthacrylonitrile selon la revendication 37, caractérisé en ce que la réticulation est effectuée par liens uréthanes ou
5 siloxanes.

40-Procédé de préparation d'un copolymère de méthacrylonitrile réticulé ou non caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'amorçage de polymérisation radicalaire photochimique par rayonnement notamment UV et conduisant
10 directement à un film mince d'électrolyte polymère.

33-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la préparation d'un homopolymère ou d'un copolymère de méthacrylonitrile par voie radicalaire en masse, 5 préparation comportant les étapes suivantes :

-on dissout un amorceur de radicaux libres à décomposition thermique dans du MAN ou un mélange de MAN avec au moins un comonomère,

10 -on dégaze le mélange pour éliminer l'oxygène et on le dispose dans une enceinte hermétiquement fermée,

-on porte le mélange à une température de 60 à 90 °C et on le maintient à cette température pendant 24 à 72 heures.

34-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 33, caractérisé en ce que 15 l'amorceur est choisi parmi les composés suivants : Azobisisobutyronitrile (AIBN), peroxyde de benzoyle, persulfate de potassium.

35-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 33, caractérisé en ce qu'on 20 réalise un copolymère de méthacrylonitrile à blocs dans lequel la polymérisation du ou des blocs polyméthacrylonitrile est effectuée par amorçage anionique monofonctionnel, difonctionnel ou trifonctionnel à partir d'un bloc de poly(oxyéthylène) terminé par un, deux, ou trois 25 groupements alcoolates.

36-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 33, caractérisé en ce qu'on réalise un copolymère de méthacrylonitrile à blocs dans lequel les blocs de poly(oxyéthylène) sont obtenus par 30 amorçage anionique mono ou difonctionnel de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène à partir d'une chaîne anionique vivante de polyméthacrylonitrile.

37-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon les revendications 33 à 36, caractérisé en ce 35 qu'il comporte après les étapes de polymérisation une étape de réticulation.

38-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 37, caractérisé en ce que la

réticulation est effectuée par rayonnement ou bombardement après incorporation d'un photoamorceur et éventuellement d'un monomère de fonctionnalité 2 ou 4 à une solution de PMAN dans un solvant.

5 39-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 37, caractérisé en ce que la réticulation est effectuée par liens uréthanes ou siloxanes.

10 40-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la préparation d'un copolymère de méthacrylonitrile réticulé ou non, préparation comportant une étape d'amorçage de polymérisation radicalaire photochimique par rayonnement notamment UV et conduisant directement à un film mince d'électrolyte polymère.

REVENDICATIONS

1-Electrolyte polymère solide caractérisé en ce qu'il comprend au moins un polymère de méthacrylonitrile sous la forme :

- 5 -d'un homopolymère linéaire de forte masse, renforcé ou non, ou bien,
-d'un homopolymère, renforcé ou non, rendu tridimensionnel par réticulation ou,
-d'un copolymère linéaire de forte masse, ou
10 -d'un copolymère rendu tridimensionnel par réticulation, et comprenant au moins un copolymère tribloc du type polyméthacrylonitrile-bloc-polyéther-bloc-polyméthacrylonitrile, dans lequel la séquence centrale polyéther est choisie parmi les séquences suivantes permettant une
15 plastification interne du polymère par diminution de sa température de transition vitreuse : poly(oxyéthylène), poly(oxypropylène), poly(oxytriméthylène), poly(oxytétraméthylène), poly(oxyéthylène-oxyméthylène), polyéther α ω diaminé, ou
20 -d'un copolymère rendu tridimensionnel par réticulation, grâce notamment à l'incorporation :
-d'au moins un comonomère permettant une réticulation, comonomère de série acrylique ou méthacrylique, ou
-d'au moins un comonomère permettant une réticulation,
25 comonomère de série vinylique ou oléfine aromatique et/ou porteur d'une fonction ionique.

2-Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'un copolymère incorporant au moins un comonomère permettant d'utiliser des
30 solvants à bas point d'ébullition et/ou au moins un comonomère permettant une plastification interne du polymère par diminution de sa température de transition vitreuse et/ou au moins un comonomère permettant d'introduire la fonction ionique pour obtenir un électrolyte unipolaire.

35 3-Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'homopolymère incorpore 5% à 20% en masse de silice.

4-Electrolyte polymère solide selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un comonomère de série acrylique de type $\text{CHX}=\text{CZ}-\text{CO}-\text{V}-\text{Y}$ avec :

5 $\text{X} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ de $n=0$ à 8, de préférence $n=0$

$\text{Z} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ avec $n = 0$ à 8 (de préférence $n=0$ ou 1), ou $\text{Z}=(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, avec $m = 0$ à 4,

$\text{V} = \text{O}$, NH ou NR avec $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, n de 0 à 8 (et de préférence de 1 à 4);

10 $\text{Y} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, avec $n=0$ à 8, ou bien $\text{Y} = \text{C}_n\text{H}_{2n}-(\text{CH}-\text{CH}_2)-\text{O}$ (fonction oxirane avec $n=1$ à 4), ou bien $\text{Y} = [(\text{CH}_2)_m-\text{O}]_p\text{R}'$ avec $m = 2, 3, 4$ (et de préférence $m = 2$), p de 1 à 50 (et de préférence entre 2 et 22) avec $\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ et n de 0 à 8, (et de préférence $= 0, 1$ ou 2).

15 5-Electrolyte polymère solide selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type alkylène bisacrylamide ($\text{V}=\text{NH}$, $\text{X}=\text{H}$, $\text{Z}=\text{H}$, $\text{Y}=(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n=1$ à 6), tel que le méthylènebisacrylamide ou l'hexa-méthylènebisacrylamide.

20 6-Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère qui est un diacrylate ou diméthacrylate d'alkyle ou un diacrylate ou un diméthacrylate de poly(éthylène glycol).

25 7-Electrolyte polymère solide selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type [poly(éthylène-glycol)méthoxy]méthacrylate (PEGMM) (soit $\text{V}=\text{O}$, $\text{X}=\text{H}$, $\text{Z}=\text{CH}_3$, $\text{Y}=[(\text{CH}_2)_m-\text{O}]_p\text{R}'$ avec $m=2$ et $\text{R}'=\text{CH}_3$).

30 8-Electrolyte polymère solide selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type hydroxyalkyl acrylate (soit $\text{X}=\text{H}$, $\text{Z}=\text{H}$, $\text{V}=\text{O}$, $\text{Y} = [(\text{CH}_2)_m-\text{O}]_p\text{R}'$ avec $p=1$, $\text{R}'=\text{H}$ et m variant de 1 à 8), ou hydroxyalkyl méthacrylate (soit $\text{X}=\text{H}$, $\text{Z}=\text{CH}_3$, $\text{V}=\text{O}$, $\text{Y} = [(\text{CH}_2)_m-\text{O}]_p\text{R}'$ avec $p=1$, $\text{R}'=\text{H}$ et m variant de 1 à 8).

35 9-Electrolyte polymère solide selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type hydroxyéthyl acrylate ou hydroxyéthyl méthacrylate ($m=2$).

10-Electrolyte polymère solide selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type hydroxypropyl acrylate ou hydroxypropyl méthacrylate ($m=3$).

5 11-Electrolyte polymère solide selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type hydroxybutylacrylate ou hydroxybutylméthacrylate ($m=4$).

12-Electrolyte polymère solide selon les revendications 7 et 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un
10 terpolymère associant MAN / PEGMM et HEMA dans des proportions en mole x , y , z telles que $40\% < x < 97\%$, $1\% < y < 40\%$, $1\% < z < 20\%$, et de préférence $85\% < x < 90\%$, $1\% < y < 7\%$, $2\% < z < 8\%$.

13-Electrolyte polymère solide selon les revendications 4 et 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un
15 terpolymère associant MAN, méthacrylate d'octyle (soit $X=H$, $Z=CH_3$, $V=O$, $Y=C_8H_{17}$) et HEMA dans les proportions x , y , z telles que $60\% < x < 97\%$, $1\% < y < 30\%$, $1\% < z < 15\%$ et de préférence $80\% < x < 95\%$, $1\% < y < 10\%$, $2\% < z < 10\%$.

14-Electrolyte polymère solide selon les revendications 4
20 et 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un terpolymère associant MAN, méthacrylate de butyle ($X=H$, $Z=CH_3$, $V=O$, $Y=C_4H_9$) et HEMA dans les proportions x , y , z telles que $50\% < x < 97\%$, $1\% < y < 40\%$, $1\% < z < 15\%$ et de préférence $70\% < x < 95\%$, $1\% < y < 20\%$, $2\% < z < 10\%$.

25 15-Electrolyte polymère solide selon les revendications 4 et 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un terpolymère associant MAN, acrylate d'hexyle ($X=H$, $Z=H$, $V=O$, $Y=C_6H_{13}$) et HEMA dans les proportions x , y , z telles que $60\% < x < 97\%$, $1\% < y < 30\%$, $1\% < z < 10\%$ et de préférence $70\% < x < 95\%$,
30 $1\% < y < 25\%$, $2\% < z < 8\%$.

16-Electrolyte polymère solide selon la revendication 2, en ce qu'il comprend au moins un bipolymère associant le MAN et un monomère porteur d'une fonction ionique de type carboxylate, phosphate, phosphonate, sulfonate, ou
35 perfluorosulfonate.

17-Electrolyte polymère solide selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un bipolymère associant le MAN et un monomère porteur d'une fonction

perfluorosulfonate choisi parmi les deux monomères suivants:
N,N-diallyl-1-amido-tétrafluoroéthanesulfonate de lithium de
formule développée $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2 \text{NCO}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{Li}$, ou
l'allyloxytétrafluoréthyl sulfonate de lithium de formule
5 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{Li}$.

18-Electrolyte polymère solide selon la revendication 4,
caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
type acrylate de glycidyle ou méthacrylate de glycidyle.

19-Electrolyte polymère solide selon la revendication 1,
10 caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
type acryloyl ou méthacryloyl d'isocyanate, utilisé dans des
proportions molaires relativement au MAN comprises entre 1 et
20% et de préférence entre 3 et 10%.

20-Electrolyte polymère solide selon la revendication 1,
15 caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
type (triméthoxysilyl)propyl méthacrylate, utilisé dans des
proportions molaires relatives au MAN comprises entre 1 et
40% et de préférence entre 3 et 15%.

21-Electrolyte polymère solide selon la revendication 1,
20 caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
type méthacrylate porteur de fonction carbonate cyclique,
utilisé dans des proportions molaires relatives au MAN
comprises entre 1 et 40% et de préférence entre 5 et 25%.

22-Electrolyte polymère solide selon une des
25 revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au
moins un comonomère de type oléfine aromatique, telle que
l'indène, l'acénaphtylène, le vinyl naphtalène, le vinyl
ferrocène, la vinylpyridine et le styrène substitué ou non,
comonomère utilisé dans des proportions molaires relatives au
30 MAN comprises entre 1 et 30% et de préférence entre 5 et 15%.

23-Electrolyte polymère solide selon la revendication 22,
caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de
type styrène substitué sur le cycle aromatique en méta ou
para par rapport à la double liaison par des substituants
35 choisi parmi les radicaux suivants :

$\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ avec $n = 1$ à 8 ,

$\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$, CH_2Cl , CH_2Br ;

$\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{OH}$ avec n de 1 à 8 .

utilisé dans des proportions molaires comprises entre 1 et 30% et de préférence entre 5 et 20%.

24-Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type acrylonitrile, ou cyanoacrylate, ou cyanométhacrylate.

25-Electrolyte polymère solide selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère de type: 1,1-dicyano-éthène, vinylimidazole, vinyltriazole, vinyltétrazole, acétate de vinyle, chlorure de vinyle, fluorure de vinyle, chlorure de vinylidène, fluorure de vinylidène, carbonate de vinylène, anhydride maléïque.

26-Electrolyte polymère selon une des revendications 1 à 25 caractérisé en ce qu'il incorpore au moins un solvant choisi parmi les solvants suivants : carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, gamma butyrolactone, diméthoxyéthane, dialkyl carbonate.

27-Electrolyte polymère selon une des revendications 1 à 26, caractérisé en ce qu'il incorpore au moins un sel de lithium choisi parmi les sels suivants : halogénure de lithium Li-X (avec X=Cl, Br, I ou I3), perfluorosulfonate de lithium ($C_nF_{2n+1}SO_3Li$), bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure de lithium ($N(CF_3SO_2)_2Li$), bis-trifluorométhylsulfonyl méthylure de lithium ($HC(CF_3SO_2)_2Li$), Tris-trifluorométhylsulfonyl-méthylure de lithium ($C(CF_3SO_2)_3Li$), perchlorate de lithium ($LiClO_4$), hexafluoroarséniate de lithium ($LiAsF_6$), hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), hexafluoro antimonate de lithium ($LiSbF_6$), tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$).

28-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la préparation d'un homopolymère ou d'un copolymère de méthacrylonitrile par voie radicalaire en masse, préparation comportant les étapes suivantes :

-on dissout un amorceur de radicaux libres à décomposition thermique dans du MAN ou un mélange de MAN avec au moins un comonomère,

-on dégaze le mélange pour éliminer l'oxygène et on le dispose dans une enceinte hermétiquement fermée,

-on porte le mélange à une température de 60 à 90 °C et on le maintient à cette température pendant 24 à 72 heures.

5 29-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les composés suivants : Azobisisobutyronitrile (AIBN), peroxyde de benzoyle, persulfate de potassium.

10 30-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 28, caractérisé en ce qu'on réalise un copolymère de méthacrylonitrile à blocs dans lequel la polymérisation du ou des blocs polyméthacrylonitrile est effectuée par amorçage anionique
15 monofonctionnel, difonctionnel ou trifonctionnel à partir d'un bloc de poly(oxyéthylène) terminé par un, deux, ou trois groupements alcoolates.

31-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 28, caractérisé en ce qu'on
20 réalise un copolymère de méthacrylonitrile à blocs dans lequel les blocs de poly(oxyéthylène) sont obtenus par amorçage anionique mono ou difonctionnel de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène à partir d'une chaîne anionique vivante de polyméthacrylonitrile.

25 32-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon les revendications 28 à 31, caractérisé en ce qu'il comporte après les étapes de polymérisation une étape de réticulation.

33-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère
30 solide selon la revendication 32, caractérisé en ce que la réticulation est effectuée par rayonnement ou bombardement après incorporation d'un photoamorceur et éventuellement d'un monomère de fonctionnalité 2 ou 4 à une solution de PMAN dans un solvant.

35 34-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 32, caractérisé en ce que la réticulation est effectuée par liens uréthanes ou siloxanes.

35-Procédé de préparation d'un électrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la préparation d'un copolymère de méthacrylonitrile réticulé ou non, préparation comportant une étape d'amorçage
5 de polymérisation radicalaire photochimique par rayonnement notamment UV et conduisant directement à un film mince d'électrolyte polymère.

THIS PAGE BLANK (USPTO)